Oxydation et phénomène de peste de l'aluminiure de niobium NbAl₃

G. Raison, A. Vignes

► To cite this version:

G. Raison, A. Vignes. Oxydation et phénomène de peste de l'aluminiure de niobium NbAl₃. Revue de Physique Appliquée, 1970, 5 (3), pp.535-544. 10.1051/rphysap:0197000503053500 . jpa-00243425

HAL Id: jpa-00243425

<https://hal.science/jpa-00243425>

Submitted on 1 Jan 1970

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

OXYDATION ET PHÉNOMÈNE DE PESTE DE L'ALUMINIURE DE NIOBIUM NbAl_3

G. RAISSON, A. VIGNES

Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy

Résumé. — L'aluminiure de niobium NbAl_3 est le constituant principal des couches protectrices à base d'aluminiures des alliages de niobium. L'oxydation de ce composé a été étudiée dans le domaine de températures 600-1 400 °C.

Au-dessus de 1 100 °C, l'oxydation est contrôlée par un mécanisme diffusionnel avec formation de deux couches, une couche interne de Nb_2Al , une couche externe d'alumine

Au-dessous de 1 100 °C, le mécanisme d'oxydation est beaucoup plus complexe.

En outre, parallèlement à l'oxydation, au-dessous de 1 200 °C, il se produit une fissuration du composé NbAl_3 avec oxydation des parois des fissures. Cette fissuration est d'autant plus rapide que le NbAl_3 est fragile. L'ensemble des observations permet de donner une explication de la dégradation de ce composé connue sous le nom de *Peste*.

L'oxydation de couches de NbAl_3 déposées sur du niobium pur par trempage dans l'aluminium liquide a également été étudiée comme application.

Abstract. — The niobium aluminide NbAl_3 is the major component of the aluminum-base protective coatings on niobium alloys. The oxidation behaviour of this compound has been studied in the temperature range 600-1 400 °C.

Above 1 100 °C, the oxidation is diffusion — controlled with formation of two layers : an inner layer of Nb_2Al and an outer layer of alumina, $\text{NbAl}_3/\text{Nb}_2\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Below 1 100 °C, the oxidation has been studied and is more complex.

Below 1 200 °C, NbAl_3 becomes brittle. Besides the oxidation a fissuration of the compound occurs with oxidation of the sides of the cracks. The brittler NbAl_3 is, the faster this fissuration is. These observations give an interpretation of the degradation of this compound, known as « pest ».

The oxidation of layers of NbAl_3 deposited on niobium by dipping in liquid aluminum has been also studied.

Introduction. — L'emploi des alliages de niobium ne peut être envisagé aux températures élevées entre 800° et 1 200 °C que si une protection contre la corrosion par les gaz est réalisée. Un grand nombre d'études, de caractère essentiellement empirique, ont été effectuées pour réaliser des revêtements protecteurs. Les plus courants sont constitués par des couches de siliciures ou d'aluminiures plus ou moins alliés.

Slama [18] a étudié les mécanismes, les cinétiques de formation et les structures des revêtements à base d'aluminiures. Quel que soit le procédé de dépôt (trempage, cémentation gazeuse activée, bouillie), le revêtement est principalement constitué par une couche de NbAl_3 , composé dont l'oxydation est la plus lente. L'oxydation de ce composé NbAl_3 , et le phénomène de peste aux températures intermédiaires constituent l'objet de cette étude. Comme application, on a étudié l'oxydation de couches de NbAl_3 obtenues par trempage de plaquettes de niobium dans des bains d'aluminium saturé en niobium.

Le système Nb-Al-O. — Le niobium est très oxydable au-dessus de 600 °C. La croissance de la couche

d'oxyde dans la période initiale est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Par suite du taux d'expansion élevé de l'oxyde par rapport au métal, la couche d'oxyde, friable, se fractionne dès qu'elle dépasse une certaine épaisseur si bien que la cinétique d'oxydation devient rapidement linéaire. Le niobium dissout aussi une proportion d'oxygène qui peut atteindre 5 % atomique et qui le rend dur et fragile.

Il faut donc recouvrir le niobium d'un corps dont l'oxyde soit imperméable à l'oxygène et où la diffusion soit très lente. L'aluminium possède cette propriété mais sa température de fusion, très basse, empêche son utilisation sous forme métallique. On recouvre donc le niobium d'une couche de NbAl_3 qui fond à 1 630 °C.

On trouve dans la littérature, les diagrammes binaires ou pseudo-binaires Nb-Al, Nb-O, Al-O et Nb_2O_5 - Al_2O_3 .

Le système Nb-Al [1] comporte trois composés NbAl_3 , Nb_2Al et Nb_3Al .

Le système Nb-O comporte deux sous-oxydes NbO_x et NbO_z , réseaux déformés de niobium [2], les oxydes NbO , NbO_2 , $\text{NO}_{2,333}$, $\text{NbO}_{2,417}$ et Nb_2O_5 [3]. Ce dernier comporte une forme métastable, fria-

ble, blanchâtre, à basse température ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) et une forme stable, plus compacte, jaune clair, à haute température ($> 850\text{ }^{\circ}$) [4]. Lors de l'oxydation du niobium à l'air, le seul oxyde à apparaître est Nb_2O_5 , sous l'une de ses deux formes, aux températures supérieures à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5].

Le système Al-O [6] ne comporte qu'un composé Al_2O_3 , en dehors de AlO et Al_2O observés à l'état gazeux à haute température ($> 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) et sous faible pression. Au-dessus de $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, on n'observe que la forme α (corindon), réseau hexagonal compact d'ions oxygène aux $2/3$ des sites interstitiels occupés par des ions Al^{+++} . Au-dessous de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, on observe d'autres formes et notamment la forme γ peu cristallisée.

Le système $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ étudié d'une part par Burdese et Borlera [7], d'autre part par Collongues [3], comporte un composé équimoléculaire NbAlO_4 et d'autres phases proches de Nb_2O_5 . Les premiers auteurs attribuent à NbAlO_4 une structure orthorhombique, les seconds une structure monoclinique.

Etudes antérieures. — Une étude succincte de l'oxydation du NbAl_3 massif a été effectuée par Sama [8] au-dessus de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $760\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wukusick [9] a étudié l'oxydation de NbAl_3 dans le domaine de la *Peste*, entre 500 et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De ces études, il ressort que le NbAl_3 possède une excellente résistance à l'oxydation aux alentours de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ par formation d'une couche protectrice d'alumine et qu'entre 1100° et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (le maximum étant entre 650 et $850\text{ }^{\circ}\text{C}$) les échantillons tombent en poudre en quelques heures suivant le phénomène que l'on appelle *Peste*.

Méthode expérimentale. — **PRÉPARATION DU NbAl_3 MASSIF.** — Pour obtenir du NbAl_3 , Sama utilisait soit divers procédés chimiques, soit le frittage et la fusion au four à arc, Wukusick la fusion au four à arc. On a préparé du NbAl_3 par différents procédés. Les meilleurs résultats ont été obtenus par la méthode suivante : on fait dissoudre pendant 12 h, à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, dans un creuset en alumine recristallisée et sous argon, 100 g de Nb dans 94 g d'Al. On obtient une éponge de NbAl_3 avec quelques % d'Al métallique. Cette éponge est compactée et purifiée par fusion de zone au four à induction à deux reprises. On obtient un barreau de NbAl_3 purifié, comportant encore quelques rares pores.

Le NbAl_3 massif est sectionné en petits morceaux de quelques millimètres dont une face ou deux est polie soigneusement au diamant et à la magnésie avant d'être attaquée légèrement. On a noté une faible influence de l'état de surface sur l'oxydation, le polissage permet une observation plus aisée d'interfaces plans.

PRÉPARATION DES COUCHES DE NbAl_3 . — Les échantillons de Nb pur se présentent sous forme de plaquettes

de $25 \times 8\text{ mm}$ et d'épaisseur 1 mm . Les bords sont arrondis pour éviter les angles vifs.

On réalise la couche de NbAl_3 par trempage dans un bain d'aluminium, saturé en niobium, à une température supérieure à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, il se produit une réaction contrôlée par la diffusion, avec formation de deux couches, comme le montre la photo n° 1 :

- une couche intermédiaire de Nb_2Al ,
- une couche externe de NbAl_3 , beaucoup plus importante, constituée de deux sous-couches d'épaisseur équivalente : une couche interne à grains basaltiques et une couche externe à gros grains équiaxes.

Pour éliminer l'aluminium retenu par capillarité, on le vaporise par chauffage de l'échantillon sous vide pendant 10 mn à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

PHOTO 1. — Revêtement obtenu par trempage de 16 h à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\times 180$).

OXYDATIONS. — Les oxydations ont été effectuées dans un four Adamel entre 600 et $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et dans une thermobalance Setaram jusqu'à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous air, mais également sous une atmosphère différente (oxygène pur, mélanges argon-oxygène, CO-CO_2).

MÉTHODES D'OBSERVATION. — Après oxydation, les échantillons sont enrobés dans un mélange de 50 % de résine et de 50 % d'alumine calcinée métallographique afin de rendre la résine d'enrobage plus dure, puis polis aux papiers 180, 400 et 600 sous eau. Il n'est pas possible de faire un polissage plus fin, car ce dernier détruit les couches très fines et de dureté très différente que l'on veut observer.

S'il en est besoin, l'échantillon est alors attaqué par le réactif :

qui révèle la structure du système Nb-Al. On l'examine ensuite au microscope optique, à la microsonde électronique de Castaing, au microscope à balayage ; des mesures de microdureté sont également effectuées.

Ces différentes méthodes permettent de faire des mesures gravimétriques, l'identification et les mesures d'épaisseurs de couches par métallographie.

TABLEAU I
Oxydation d'échantillons de NbAl₃ massif

Température d'oxydation	Durée d'oxydation	Milieu oxydant	Epaisseur Nb ₂ Al	Epaisseur Al ₂ O ₃
—	—	—	—	—
1 100 °C	239 h	air	2,5 μ	4,2 μ
1 150 °C	241 h 17	air	4,1 μ	7 μ
	216 h 30	O ²	3,7 μ	6,2 μ
1 180 °C	312 h	air		10,6 μ
1 200 °C	93 h	air	3,7 μ	6,2 μ
1 235 °C	25 h 10	air	2,9 μ	4,5 μ
	184 h 39			
1 300 °C	24 h	air	4,1 μ	6,5 μ
	24 h	50 CO-50 CO ₂	4,5 μ	7 μ
	64 h 15	air	6,5 μ	11,5 μ
	120 h	air		16 μ
	216 h	air	1,3 μ	21 μ
1 350 °C	23 h 47	air	6,8 μ	11,2 μ
	70 h 28	air		19 μ
1 400 °C	15 h 45	air	7,4 μ	12 μ
	24 h 42	air	9 μ	14 μ

Oxydation du NbAl₃ massif. — OXYDATION AUX TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 1 100 °C. — Sama [8] observe à 1 370 °C, une couche d'alumine lors de l'oxydation de NbAl₃. Il note une prise de poids comprise entre 10 et 20 mg/cm² en 500 h avec une couche d'oxyde de 50 microns d'épaisseur.

a. *Résultats expérimentaux.* — On a oxydé un certain nombre d'échantillons de NbAl₃ entre 1 100 et 1 400 °C, dans les conditions indiquées dans le tableau 1.

Sur la figure 1, est reproduite la courbe de prise de poids en fonction de la racine carrée du temps, d'un échantillon oxydé à 1 400 °C. La prise de poids est parabolique. Sur les figures 2 et 3, on a reporté les courbes de prises de poids en fonction du temps, de deux échantillons oxydés à 1 120 °C, le premier sous air (Fig. 2), le second sous faible pression d'oxygène (Fig. 3). Seul le second échantillon présente une

oxydation parabolique, l'explication de ce phénomène sera donnée plus tard.

Les échantillons ont la structure suivante que montrent les photos 2, 3 et 4 (images X en oxygène, aluminium et niobium) :

- une couche de Nb₂Al adjacente au NbAl₃,
- une couche intermédiaire d'alumine contenant 1 % de niobium en poids et dont l'épaisseur est environ le double de celle de Nb₂Al,
- une couche externe biphasée Al₂O₃-NbAlO₄ d'importance très variable suivant les endroits et les échantillons (absente sur la photo).

FIG. 1.

FIG. 2.

Sur la figure 4, sont reportées les valeurs des épaisseurs des couches de Nb₂Al et Al₂O₃ en fonction de la racine carrée du temps pour les oxydations à

FIG. 3.

PHOTO 2. — Image X ($\times 1400$). NbAl_3 massif oxyd 216 h 1300°C . PHOTO 3. — Image X ($\times 1400$). NbAl_3 massif oxyd 216 h 1300°C .

1300°C . On note que le rapport des paisseurs des couches d'alumine et de Nb_2Al est constant. On constate que les points s'alignent correctement avec l'origine, montrant que l'oxydation de NbAl_3 aux tempratures leves est un processus rgi par la diffusion en volume travers les couches de Nb_2Al et d'alumine.

PHOTO 4. — Image X ($\times 1400$). NbAl_3 massif oxyd 216 h 1300°C .

FIG. 4.

Sur la figure 5, sont reportes, en coordonnes semi-logarithmiques, les valeurs des rapports $e/\sqrt{t}$ des paisseurs des couches de Nb_2Al et Al_2O_3 la racine carre du temps en fonction de l'inverse de la temprature absolue.

On note que la valeur dduite des rsultats de Sama ($e/\sqrt{t} = 2.2 \mu\text{h}^{-1/2}$ 1370°C) se situe exactement sur la droite reprsentant la variation de l'paisseur de la couche d'alumine en fonction de l'inverse de la temprature. L'nergie d'activation obtenue se situe aux alentours de 84 kcal. Cette valeur est rapprocher de celle obtenue par Sleppy [10] pour l'oxydation de l'aluminium liquide entre 700 et 880°C , soit 99 kcal.

FIG. 5.

Pour déterminer l'influence de la pression d'oxygène, on a oxydé un échantillon sous oxygène pur à 1 150 °C et un autre à 1 300 °C sous mélange 50-50 de CO-CO₂ équivalent à une pression d'oxygène de 3×10^{-12} atm (cf. tableau 1). On ne note pas d'influence de la pression d'oxygène.

b. *Interprétation des résultats.* — L'oxydation du NbAl₃ semble donc s'effectuer suivant le schéma :

La solution stœchiométrique globale est donc :

Le rapport des épaisseurs des couches de Nb₂Al et Al₂O₃ est donc constant et égal à 0,6.

L'aluminium ayant plus d'affinité pour l'oxygène que le niobium, s'oxyde sous forme d'Al₂O₃. Le NbAl₃ étant dès lors déficient en aluminium, se transforme en Nb₂Al plus riche en niobium.

L'oxydation du NbAl₃ n'est pas le seul alliage où l'oxydation de l'élément ayant le plus d'affinité pour l'oxygène fait apparaître une couche d'une nouvelle phase plus riche en l'autre élément. Ivanof et Netchiparenko [12] ont étudié l'oxydation de MoSi₂ entre 1 500 et 1 800 °C, ils ont observé l'apparition d'une couche de Mo₅Si₃ entre le SiO₂ et le MoSi₂.

Maldy [13] a étudié l'oxydation du Fe contenant du Ni sous forme d'impuretés. Il constate l'apparition

d'une couche de phase γ riche en Ni entre l'oxyde et le fer alors en phase α.

On peut aussi observer ce phénomène lors de la déchromisation superficielle par oxydation d'alliages Fe-Ni-Cr.

La faible influence de la pression d'oxygène caractérise un oxyde de type n ce qui est en accord avec les résultats de Pappis et Kingery [11] qui attribuent à Al₂O₃ une conduction de type n aux basses pressions d'oxygène ($< 10^{-4}$ atm de O₂).

Dans un oxyde de type n, la croissance peut se faire soit par diffusion des ions oxygène par un mécanisme lacunaire, soit par diffusion des ions métal par un mécanisme interstitiel. Il n'est pas possible à partir de la valeur de l'énergie d'activation de la croissance de la couche d'oxyde mesurée (84 kcal) de déterminer le mécanisme diffusionnel contrôlant la croissance. Il faudrait pour cela, en effet, disposer des valeurs précises des conductivités électriques et des valeurs des coefficients d'auto-diffusion des deux espèces. Des mesures ont été effectuées par divers auteurs mais dans des conditions de pressions d'oxygène inadéquates ou non précisées, qui ne permettent pas d'utiliser ces données, d'autant plus qu'elles montrent une grande dispersion.

OXYDATION AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 1 000 °C. — Aux températures inférieures à 1 000 °C, sans que cette limite soit très précise, car l'on passe continûment d'une forme d'oxydation à l'autre, l'oxydation ne s'effectue plus suivant un processus régi par la diffusion en volume dans la couche d'alumine comme à plus haute température. L'oxydation fait alors appel à un processus beaucoup plus rapide que ne le prévoirait l'extrapolation des valeurs obtenues à plus haute température.

On a effectué des oxydations à 800 °C (1 h, 2 h, 3 h et 4 h), à 850 °C (2 h 35', 4 h 45' et 8 h 33'), à

PHOTO 5. — NbAl₃ massif oxydé 115 h 30' à 1 000 °C. Fissure. Microscope à balayage (× 620).

900 °C (14 h 15', 15 h 20'), à 950 °C (15 h 15', 88 h), à 1 000 °C (30 h, 115 h) et 1 050 °C (117 h et 197 h).

A 1 000 °C, on observe à la surface de l'échantillon une couche stratifiée dont la partie interne est composée de couches successives de Nb_2Al et d'alumine révélées par balayage X et dont la partie externe, difficile à examiner et d'aspect bien différent de la partie interne, doit être constituée d'un mélange d' Al_2O_3 et de NbAlO_4 .

L'examen d'une fissure très oxydée (beaucoup plus facile à polir) montre nettement la couche stratifiée (photo n° 5). L'examen d'une amorce de fissure met bien en évidence la structure stratifiée de la partie interne de la couche décrite (photo n° 6).

PHOTO 6. — NbAl_3 massif oxydé 30 h à 1 000 °C. Amorce de fissure. Microscope à balayage ($\times 2\,300$).

A 900 °C (photo n° 7), la couche est formée de plusieurs sous-couches :

— une sous-couche stratifiée adjacente au NbAl_3 , formée vraisemblablement de couches successives de

PHOTO 7. — NbAl_3 massif oxydé 14 h 15' à 900 °C. Fissure (l'axe de la fissure est en noir). Microscope à balayage ($\times 5\,000$).

Nb_2Al et d' Al_2O_3 . Elle est extrêmement dure (3 000 à 5 000 kg/mm²),

— une sous-couche brune adjacente à la sous-couche stratifiée. Elle a la même dureté et à peu près la même composition que la sous-couche stratifiée,

— en surface, une ou deux sous-couches nettement plus molles.

A 850 °C, la sous-couche stratifiée disparaît. On observe (photo n° 8) trois sous-couches :

— une sous-couche brune, très dure, adjacente au NbAl_3 ,

— une sous-couche d'aspect nettement plus métallique, riche en niobium, assez dure,

— une sous-couche extérieure grise, molle et qui n'a pu être examinée.

PHOTO 8. — NbAl_3 massif oxydé 2 h 35' à 850 °C. Image optique ($\times 800$).

A 800 °C, on observe encore la sous-couche brune, mais l'échantillon tombe en poudre au bout de 4 h ce qui limite la durée d'oxydation.

On constate, comme à plus haute température, que le résultat de l'oxydation du NbAl_3 est du Nb_2Al et du Al_2O_3 (sous forme de couches stratifiées ou de sous-couche brune), mais à ces températures les deux couches ne sont pas stables, c'est-à-dire qu'elles ne croissent pas par diffusion en volume. Elles se disloquent, permettant une oxydation du NbAl_3 à nouveau nu.

Le mélange $\text{Nb}_2\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ n'est pas en équilibre avec l'air, il s'oxyde donc en une ou deux étapes, le résultat final devant être un mélange de NbAlO_4 et Al_2O_3 .

FISSURATION A BASSE TEMPÉRATURE EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE. — Il y a, dans la littérature, de nombreuses études concernant le phénomène de *Peste* : des échantillons intermétalliques ayant d'excellentes propriétés contre l'oxydation à haute température, tombent en poudre en quelques heures à des températures intermédiaires.

Westbrook et Wood [14] ont fait une étude bibliographique montrant que ce phénomène est très général.

Berkowitz-Mattuck, Blackburn et Felten [15] ont étudié la peste sur le MoSi_2 entre 450 et 650 °C. Ils constatent que seul l'oxygène provoque la peste, que la vitesse de désintégration est très sensible à la pression d'oxygène, que les fissures sont de types transgranulaires et que les monocristaux ne sont pas sensibles à la peste.

Lewis [16] constate une peste sur le ZrBe_{13} aux alentours de 700 °C et sur le NbBe_{12} aux alentours de 900 °C dans l'air.

En ce qui concerne le NbAl_3 , Sama [8] et Wukusick [9] et [17] situent le phénomène de peste entre 550 et 950 °C avec un maximum entre 650 et 850 °C (Fig. 6).

a. *Résultats expérimentaux.* — En dehors des phénomènes d'oxydation en surface, aux températures inférieures à 1 200 °C, les échantillons subissent une fissuration en présence d'oxygène. Ces fissures partent de la surface et se propagent vers l'intérieur de l'échantillon de manière transgranulaire.

La densité et la vitesse de propagation augmentent fortement lorsque la température diminue.

Aux températures inférieures à 900 °C, on rentre dans le phénomène de peste. Un échantillon se rompt en au moins deux morceaux en 16 h à 900 °C, en 8 h à 850 °C, en 4 h à 800 °C, 750 °C, 700 °C et 650 °C. On peut rapprocher ces points de la courbe donnée par Wukusick (Fig. 6).

FIG. 6.

La pression d'oxygène influe énormément sur la vitesse de propagation des fissures, comme l'ont montré les expériences effectuées à 1 120 °C, sous air et sous faible pression d'oxygène (argon non purifié) (Fig. 2 et 3). L'échantillon oxydé sous argon n'est pas fissuré et subit une oxydation parabolique, alors que l'échantillon oxydé sous air subit une fissuration qui augmente constamment la surface oxydée ce qui donne une vitesse d'oxydation supérieure à une oxydation parabolique.

PHOTO 9. — NbAl_3 massif oxydé 239 h à 1 100 °C. Microscopie à balayage ($\times 560$).

PHOTO 10. — Même échantillon que photo n° 6 ($\times 2500$).

Des expériences effectuées à 800 °C et 1 150 °C sous air et sous oxygène pur, montrent une forte influence de la pression d'oxygène.

On retrouve sur les parois des fissures les mêmes oxydes que sur la surface externe de l'échantillon aux températures correspondantes comme le montrent les photos n°s 9, 10 et 11 d'une fissure dans un échantillon oxydé à 1 100 °C (le Nb_2Al est en blanc, le Al_2O_3 en noir), cf. également les photos n°s 5 et 6 d'une fissure dans un échantillon oxydé à 1 000 °C, cf. également la photo n° 7 d'une fissure d'un échantillon oxydé à 900 °C.

b. *Interprétation.* — Il semble qu'il faille faire appel aux propriétés mécaniques et à l'existence de contraintes pour expliquer le phénomène de fissuration et de peste.

Des essais mécaniques à chaud sous argon ont été effectués dans une machine Instron, en enregistrant les courbes effort-déformation en compression obtenues sur des petits cylindres de NbAl_3 à 820, 950, 1 000, 1 050 et 1 150 °C. Le NbAl_3 est fragile à 820 °C. A 950 °C, il commence à supporter une certaine déformation plastique qui augmente lorsqu'augmente la température.

PHOTO 11. — Même échantillon que photo n° 6 ($\times 5\,600$).

Dans une fissure, le NbAl_3 , en s'oxydant, donne du Nb_2Al et du Al_2O_3 qui occupent plus de volume que le NbAl_3 originel, ce qui engendre des tensions. Le NbAl_3 étant fragile, ces tensions font se propager un peu plus la fissure et le même mécanisme recommence. Lorsque l'on abaisse la température, le NbAl_3 devient beaucoup plus fragile, les fissures se propagent beaucoup plus vite et l'on arrive ainsi au phénomène de peste.

L'influence de la pression d'oxygène s'explique en remarquant que l'oxygène doit diffuser tout le long de la fissure et donc que sa vitesse d'apport est fortement fonction de la pression extérieure d'oxygène.

Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi un mélange de NbAl_3 et d'aluminium, qui est alors liquide, résiste à la peste comme le fait remarquer Wukusick [17]. En effet, les contraintes se résolvent très facilement dans l'aluminium liquide.

Oxydation des couches de NbAl_3 sur le niobium obtenues par trempage. — Dans l'oxydation des couches d'aluminures obtenues sur des échantillons de niobium pur, il intervient deux phénomènes :

— la disparition de la couche externe du revêtement constituée par du NbAl_3 , par réaction avec le substrat

et par oxydation, phénomène prépondérant aux températures supérieures à 1 200 °C, après une période initiale qui dépend du traitement subi par l'échantillon,

— un processus de destruction de la couche de revêtement sensible aux températures inférieures à 1 200 °C, la couche n'étant plus protectrice bien avant que le NbAl_3 ne soit épuisé. Ce phénomène est lié à la fragilité de la couche aux températures inférieures à 1 200 °C.

OXYDATIONS AUX TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 1 200 °C. — La plupart des couches ont été obtenues par trempage de 8 h à 1 250 °C. La couche de NbAl_3 a alors une épaisseur de 120 μ environ.

MESURES GRAVIMÉTRIQUES. — La figure 7 représente une courbe type de prise de poids en fonction du temps. Il s'agit d'un échantillon oxydé à 1 300 °C. Après une période initiale de 2 h 30 environ, la prise de poids suit une loi parabolique.

Sur la figure 8, on a reporté les résultats des mesures de prise de poids (rapportée à l'unité de surface apparente) en fonction de la racine carrée du temps (l'origine des temps étant celle de la parabole) pour des échantillons oxydés à 1 300 °C à l'air calme.

FIG. 7.

FIG. 8.

On constate une dispersion dans la valeur des pentes. Elle semble due à l'échantillon lui-même, dont la surface externe du revêtement, assez tourmentée, varie d'un échantillon à l'autre.

Si on relie les prises de poids des échantillons revêtus aux épaisseurs de Nb₂Al et d'Al₂O₃ correspondantes dans l'oxydation du NbAl₃ massif, on obtient des valeurs cohérentes.

ASPECT MICROGRAPHIQUE. — En partant du niobium, on observe (Fig. 9 et photo n° 12) :

- une couche de Nb₂Al provenant de la réaction de NbAl₃ et de Nb. Sa vitesse de croissance est identique à celle déterminée par Slama [8] sur les couples Nb-NbAl₃,

- une couche de NbAl₃ dont la surface externe est assez irrégulière,

- une couche de Nb₂Al fine, sur le pourtour extérieur de la couche de NbAl₃. La variation de l'épaisseur suit les lois dégagées pour l'oxydation du NbAl₃ massif,

- une couche d'alumine pratiquement pure contre la couche externe de Nb₂Al,

- une couche d'un mélange biphasé Al₂O₃-NbAlO₄.

FIG. 9.

PHOTO 12. — Echantillon revêtu par trempage oxydé 247 h à 1 300 °C. Image électronique (× 350).

L'image électronique montre la répartition des différentes couches pour un revêtement protecteur obtenu par trempage de 8 h à 1 250 °C et une oxydation de 247 h à 1 300 °C.

OXYDATIONS AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 1 200 °C. — Comme pour le NbAl₃ massif, en plus de l'oxydation superficielle, on constate une fissuration de la couche de NbAl₃. La photo n° 13 montre une couche de NbAl₃ après une oxydation de 71 h à 900 °C.

Dans la zone équiaxe où les grains sont peu solidaires, les fissures suivent les joints de grains, dessoudant chaque grain. La zone basaltique est beaucoup plus cohérente et les tensions induisent des fissures trans-granulaires peu nombreuses qui atteignent le niobium au bout d'un certain temps.

La couche cède sur les bords car les contraintes s'y concentrent et la couche basaltique y est souvent discontinue.

PHOTO 13. — Echantillon revêtu par trempage débarrassé de son aluminium oxydé 71 h à 900 °C (× 150).

Conclusion. — Dans cette étude, il a été montré que :

A) Aux températures supérieures à 1 100 °C, le composé NbAl₃ massif s'oxyde en formant une couche d'alumine sur une couche de Nb₂Al suivant le schéma réactionnel :

La croissance de ces couches est contrôlée par un mécanisme diffusionnel. En outre la vitesse d'oxydation est très peu sensible à la pression d'oxygène, ce qui confirme que l'alumine est un oxyde de type n.

B) Aux températures inférieures à 1 100 °C, le mécanisme d'oxydation est beaucoup plus complexe.

Cette étude a permis d'élucider le mécanisme de dégradation de ce composé connu sous le nom de *Peste*.

En effet, parallèlement à l'oxydation, pour les températures inférieures à 1 200 °C, il se produit une

fissuration du NbAl_3 avec oxydation des parois des fissures. Cette fissuration résulte des propriétés mécaniques du composé et des tensions qui se créent lors de l'oxydation. La fissuration est d'autant plus rapide que le NbAl_3 est fragile, ce qui permet de comprendre que le domaine de la *Peste* de ce composé se situe entre 600 et 900 °C.

L'étude de l'oxydation du NbAl_3 massif a été complétée par l'étude de l'oxydation et de la peste de couches de NbAl_3 déposées sur du niobium pur par trempage dans un bain d'aluminium saturé en niobium. Les résultats obtenus sur le NbAl_3 massif ont permis d'expliquer le comportement des couches de NbAl_3 soumises à une oxydation.

Bibliographie

- [1] LUNDIN (C. E.) et YAMAMOTO (A. S.), *Trans. AIME*, 1966, **236**, 863-872.
- [2] BRAUER, MULLER et KUHNER, *J. Less-Common Metals*, 1962, **4**, 583.
- [3] COLLONGUES (R.), « Participation à l'étude des systèmes formés par les oxydes de niobium et les autres oxydes », Rapport de synthèse, Contrat n° 66-34-347.
- [4] GOLDSCHMIDT (M. J.), *J. Inst. Metals*, 1958-59, **87**, 235.
- [5] STRINGER (J.), *Acta Mét.*, 1969, **17**, 1227-1245.
- [6] HIROAKI YANAGIDA, KROGER (F. A.), *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**, 700.
- [7] BURDESE et BORLERA, *Ricerca Scientifica*, 1963, **3**, 1023.
- [8] SAMA (L.) et JUDKINS (M. F.), Rapport SCNC 316, 1960.
- [9] WUKUSIK (C. S.), « Intermediate temperature behavior of Cb-Al alloys », GE-ANPD, XDX 61-4-54, March 27, 1961.
- [10] SLEPPY (W. C.), *J. Electrochem. Soc.*, 1961, **108**, 1097-1102.
- [11] PAPPIS (J.) et KINGERY (W. D.), *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, **44**, 459-464.
- [12] IVANOF, NETCHIPARENKO, *ZMII, Inorg. Materiali*, 1965, **1**, 1354-1359.
- [13] MALDY (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **259**, 372-375.
- [14] WESTBROOK (J. H.) et WOOD (D. L.), « Pest Degradation in beryllides, silicides, aluminides and related compounds », Rapport GE n° 63 RL 3324 M, 1963.
- [15] BERKOWITZ-MATTUCK (J. B.), BLACKBURN (P. E.), FELTEN (E. F.), *Trans. AIME*, 1965, **233**, 1093.
- [16] LEWIS, *J. Metals*, 1961, **13**, 829.
- [17] WUKUSICK (C. S.), « Oxidation behavior of intermetallic compounds in the Nb-Ti-Al system », GEMP-218, July 31, 1963.
- [18] SLAMA (G.), Thèse, Faculté des Sciences de Nancy, 1969.